

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **241 903 A1**

4(51) C 07 D 213/84  
C 07 C 121/50

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 D / 281 970 8

(22) 22.10.85

(44) 07.01.87

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD

(72) Lücke, Bernhard, Dr. rer. nat.; Martin, Andreas, Dipl.-Chem.; Seeboth, Helmuth, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Ladwig, Gerhard, Dr. rer. nat.; Parltz, Barbara, Dr. rer. nat.; French, Jürgen, Dr. rer. nat., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten oder unsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen mittels Ammoxydation reiner oder gemischter Methylaromaten beziehungsweise Methylheteroaromaten in Gegenwart eines Katalysators, der erfindungsgemäß ein Vanadiumphosphat, wie  $(\text{NH}_4)_2(\text{VO})_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  oder  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ , enthält. Die Ammoxydation wird bei einer Temperatur von 350 °C bis 510 °C und einer Kontaktzeit von 0,5 bis 2,5 Sekunden durchgeführt. Die hergestellten Nitrile sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Arzneimitteln und von Flüssigkristallverbindungen zur optoelektronischen Anwendung.

ISSN 0433-6461

7 Seiten

**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von substituierten oder unsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen durch katalytische Ammoxydation reiner oder gemischter Methylaromaten beziehungsweise Methylheteroaromaten, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Substrate an einem eine Vanadiumdiphosphat-Verbindung enthaltenden Katalysator ammoxydiert werden, wobei die Vanadiumdiphosphat-Verbindung entweder schon vor Beginn der Ammoxydation vorhanden oder erst während der Reaktion aus einem geeigneten Vanadiumphosphat-Precursor festkörperchemisch gebildet sein kann, und wobei die Ammoxydation bei einer Reaktionstemperatur von 350°C bis 510°C, vorzugsweise von 380°C bis 480°C, einer Verweilzeit von 0,5 bis 2,5 sec, vorzugsweise von 0,7 bis 1,3 sec, durchgeführt wird, sowie dem Substrat-Sauerstoff-Ammoniak-Gemisch gegebenenfalls Wasserdampf im Molverhältnis Wasser zu Ammoniak von 1:1 bis 20:1, vorzugsweise im Molverhältnis von 2:1 bis 5:1 zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Katalysator als Vanadiumdiphosphat das Oxovanadium(IV)-diphosphat  $(VO)_2P_2O_7$ , das Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat  $(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$  und/oder das Ammoniumvanadium(III)-diphosphat  $NH_4VP_2O_7$  enthält, wobei der Katalysator auch ausschließlich, das heißt ohne weitere Bestandteile, aus einem dieser Diphosphate oder Gemischen derselben zusammengesetzt sein kann.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Precursorphase Oxovanadium(V)-monophosphat  $VOPO_4 \cdot nH_2O$  mit  $n = 0$  bis 2, das sekundäre Oxovanadium(IV)-monophosphat  $VOHPO_4 \cdot nH_2O$  mit  $n = 0$  bis 4, das primäre Oxovanadium(IV)-monophosphat  $VO(H_2PO_4)_2$  und/oder das Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat  $(NH_4)_2VOP_2O_7$  eingesetzt wird.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von substituierten oder unsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen durch heterogenkatalytische Ammoxydation. Solche Nitrile sind als organische Zwischenprodukte vielseitig verwendbar, zum Beispiel zur Synthese von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln, Arzneimitteln und von Flüssigkristallverbindungen zur optoelektronischen Anwendung.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Die Herstellung von substituierten, zum Beispiel halogensubstituierten oder unsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen durch selektive heterogenkatalytische, sogenannte Ammoxydation (Umwandlung einer Methylgruppe  $-CH_3$  in eine Nitrilgruppe  $-CN$ ) in der Gasphase, von dafür im Prinzip geeigneten, Methylgruppen enthaltenden Ausgangsverbindungen, wie z. B. Benzen- und Pyridin-Derivaten, ist an sich bekannt. Es sind dazu schon zahlreiche Beispiele, auch für den technischen Einsatz, unter Nutzung von unterschiedlich zusammengesetzten Katalysatoren beschrieben worden (siehe zum Beispiel in: B. W. Suvorov, „Oxydative Ammonolyse organischer Verbindungen“, Verlag Nauka, Alma Ata 1971; P. M. Rylander, „Catalytic Processes in Organic Conversions“, In Catalysis, Science and Technology, Volume IV, Akademie-Verlag, Berlin 1983, page 28).

Katalysatoren für solche Methylaromaten- und Methylheteroaromaten-Ammoxydationen sind im Regelfall di- und multifunktionelle Metalloxid-Systeme, die meist Vanadium zusammen mit Antimon, Arsen, Zinn, Chromium, Titanium, Molybdän, Mangan, Eisen und/oder Cobalt enthalten.

Es sind zur Durchführung derartiger Ammoxydationen auch schon Katalysatoren vorgeschlagen worden, in denen Vanadiumoxid in Kombination mit Phosphoroxid vorlag. So wurde zum Beispiel ein nicht näher spezifizierter „ $V_2O_5-P_2O_5$ -Katalysator“ zur Ammoxydation von Toluol zu Benzonitril getestet (Chemical Age of India, Vol 28 [1977], 541). In den Schriften US-PS 4124631, DE-OS 2711332 und JP-PS 78.121738 wird ein Katalysator der Zusammensetzung  $V_1P_1O_2$  mit undefiniertem Sauerstoffgehalt zur Herstellung von Halogenbenzonitrilen aus entsprechenden Halogentoluenen vorgeschlagen, der gegebenenfalls auch andere Übergangsmetalle oder Zinn enthalten kann. Diese Vanadiumoxid/Phosphoroxid-Katalysatoren ermöglichen aber ebenso wie die sonstigen vorgeschlagenen Metalloxid-Katalysatoren keine guten molaren Ausbeuten beziehungsweise Raumzeitausbeuten von den jeweiligen Ziel-Nitrilen.

Die Vielfalt und die Verschiedenartigkeit der zur technischen Durchführung derartiger Ammoxydationen bisher vorgeschlagenen oxidischen Katalysatoren resultiert insgesamt daraus, daß die zu ammoxydierenden aromatischen oder heteroaromatischen Ausgangsverbindungen bekanntlich sehr unterschiedliche Reaktivitäten, darunter unterschiedliche Oxydationsempfindlichkeiten, z. B. hinsichtlich der unselektiven Totaloxydation zu  $CO$ ,  $CO_2$  und  $H_2O$ , aufweisen und auch daraus, daß, wie die bisherigen Erfahrungen zeigen, die Spezifik der jeweiligen Substrat-Ammoxydationsreaktion speziell ihr angepaßte unterschiedliche Katalyse- beziehungsweise Betriebsbedingungen erfordert, um den Ammoxydationsprozeß mit hinreichender Effektivität ablaufen zu lassen. Selektiv-Oxydationskatalysatoren sind im allgemeinen nicht gruppenspezifisch und können deshalb nur für eine Reaktion eingesetzt und technisch optimiert werden (M. D. Mroß in: Katalysatoren, Tenside und Mineralöladditive, herausgegeben von J. Falbe und U. Hasslerodt, G.-Thieme Verlag, Stuttgart 1978, S. 64). In Übereinstimmung

mit dieser allgemeinen Feststellung sowie aus weiteren, durch die jeweilige, bisher nur mangelhaft ergründete anorganische Stoffnatur, Konstitution beziehungsweise Struktur der Katalysatoren bedingten Gründen ist es deshalb auch nicht möglich, an ein und demselben Katalysator wahlweise unterschiedlich substituierte aromatische oder heteroaromatische Nitrile mit jeweils guter molarer Ausbeute und Raumzeitausbeute zu erzeugen und dabei gegebenenfalls auch verschiedene ungetrennte Ausgangsverbindungen, wie zum Beispiel Gemische von isomeren Methyларomaten oder Methylheteroaromaten, einzusetzen.

### Ziel der Erfindung

Es ist daher Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von substituierten oder unsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen durch Ammoxydation aufzuzeigen, das es ermöglicht, bei hoher molarer Ausbeute und hoher Raumzeitausbeute am jeweiligen Zielprodukt, die Einsatzstoffe, das heißt unterschiedlich substituierte oder unsubstituierte Methyларomaten und Methylheteroaromaten, in breitem Umfang variieren und dabei gegebenenfalls als Einsatzstoffe auch ungetrennte Gemische, zum Beispiel von sonst technisch schwer trennbaren substituierten meta- und para-Isomeren, verwenden zu können, wobei im letzteren Fall die Ammoxydation auch im Sinne einer Reaktions-Trennung bei unterschiedlicher Reaktivität der Einzelkomponenten in der Mischung genutzt werden kann.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen durch heterogenkatalytische Ammoxydation mit Hilfe eines geeigneten, einerseits eine große Variabilität der Einsatzstoffe und Zielprodukte und andererseits hohe Ausbeuten gewährliehenden Katalysators zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß substituierte oder unsubstituierte Methyларomaten beziehungsweise Methylheteroaromaten an einem eine Vanadiumdiphosphat-Verbindung enthaltenden Katalysator ammoxydiert werden, wobei die Vanadiumdiphosphat-Verbindung entweder schon vor Beginn der Ammoxydation vorhanden oder erst während der Reaktion aus einem geeigneten Vanadiumphosphat-Precursor gebildet sein kann, und wobei die Ammoxydation bei einer Reaktionstemperatur von 350°C bis 510°C, vorzugsweise von 360°C bis 480°C, einer Verweilzeit von 0,5 bis 2,5 sec, vorzugsweise von 0,7 bis 1,3 sec, durchgeführt wird, sowie dem Substrat-Sauerstoff-Ammoniak-Gemisch gegebenenfalls Wasserdampf im Molverhältnis Wasser zu Ammoniak von 1:1 bis 20:1, vorzugsweise im Molverhältnis von 2:1 bis 5:1, zugesetzt wird. Geeignete erfindungsgemäße Vanadiumdiphosphate sind zum Beispiel das Oxovanadium (IV)-diphosphat  $(VO)_2P_2O_7$ , das Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat  $(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$  und das Ammonium-vanadium(III)-diphosphat  $NH_4VP_2O_7$ . Diese Verbindungen eignen sich als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl, wenn sie als reine Verbindungen verwendet werden, als auch, wenn sie zusammen mit einem inerten Träger (z. B.  $Al_2O_3$ ) oder mit Dotierungszusätzen auch anderer Verbindungen eingesetzt werden.

Erfindungsgemäße Vanadiumdiphosphate können sich aber auch bei Gebrauch geeigneter Vanadiumphosphat-Precursorphasen während der Ammoxydationsreaktion festkörperchemisch ausbilden. Geeignete erfindungsgemäße Precursorphasen sind zum Beispiel das Oxovanadium(V)-monophosphat  $VOPO_4 \cdot nH_2O$  (mit  $n = 0$  bis 2), das sekundäre Oxovanadium(IV)-monophosphat  $VOHPO_4 \cdot nH_2O$  (mit  $n = 0$  bis 4), das primäre Oxovanadium(IV)-monophosphat  $VO(H_2PO_4)_2$  und das Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat  $(NH_4)_2VOP_2O_7$ . Das erfindungsgemäße Diphosphat  $(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$  ist eine neue kristalline chemische Verbindung, die in ihrem Infrarotspektrum neben weiteren Absorptionsbanden charakteristische, starke bis sehr starke Banden bei den folgenden, in  $cm^{-1}$  mit üblicher Fehlerbreite von zirka  $\pm 3 cm^{-1}$  gemessenen, Wellenzahl-Lagen haben: 3264, 1430 ( $NH_4^+$ -Banden), 1178, 1087, 1055, 944, 916 und 744 ( $P_2O_7^{4-}$ -Banden: 980 (wahrscheinlich  $VO^{2+}$ -Bande). Ebenso ist auch das Diphosphat  $(NH_4)_2VOP_2O_7$  eine neue kristalline chemische Verbindung, charakterisiert durch eine tetragonale Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 8,299$  (2) Å und  $c = 5,764$  (2) Å, während die weiteren oben genannten Vanadiumphosphate zu sich bekannte Verbindungen sind. Erfindungsgemäß einzusetzende Vanadiumphosphat-Precursorphasen mit dem Atomverhältnis V:P = 1:1 werden bei den Bedingungen der Ammoxydation unter Bildung des kristallinen Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphates  $(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$  festkörperchemisch umgewandelt, wobei im Falle von Precursoren mit fünfwertigem Vanadium letzteres zur vierwertigen Oxydationsstufe reduziert wird. Erfindungsgemäß einzusetzende Precursorphasen mit dem Atomverhältnis V:P = 1:2, wie  $VO(H_2PO_4)_2$  und  $(NH_4)_2VOP_2O_7$ , werden unter den Ammoxydationsbedingungen reduktiv zu dem kristallinen Ammoniumvanadium(III)-diphosphat  $NH_4VP_2O_7$  umgewandelt.

Die so gebildeten Diphosphate  $(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$  und  $NH_4VP_2O_7$  wandeln sich unter den Reaktionsbedingungen der Ammoxydation nicht weiter um, und ebenso bleibt dabei auch das erfindungsgemäß einzusetzende Diphosphat  $(VO)_2P_2O_7$  stabil.

Die Ammoxydationsreaktion wird an den erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der substituierten bzw. unsubstituierten Methyларomaten- bzw. Heteroaromaten mit Ammoniak und Sauerstoff oder Luft durchgeführt, wobei zusätzlich wechselnde Mengen an Inertgas oder Wasserdampf zudotiert werden können. Die notwendige Menge an Ammoniak und Sauerstoff kann der stöchiometrischen Menge entsprechen, es ist aber auch möglich, zur Erhöhung der Nitrilselektivität einen Überschuß anzuwenden. Überschüssiges Ammoniak, das weder in der Reaktion verbraucht, noch totaloxydiert wird, kann nach Passieren des Reaktors abgetrennt und in die Reaktion zurückgeführt werden. Die Reaktionstemperatur für eine optimale Reaktionsführung hängt von der Art des eingesetzten Katalysators bzw. Katalysatorprecursors sowie von der Natur des Substrates und von den übrigen Reaktionsbedingungen (Katalysatorbelastung, Verweilzeit usw.) ab. Im Regelfall liegt die optimale Reaktionstemperatur zwischen 400°C (in einigen Fällen auch darunter, wie im Fall der Ammoxydation von  $\gamma$ -Picolin) und höchstens 510°C. Oberhalb von 520/530°C kommt es zu einer irreversiblen Schädigung der eingesetzten bzw. aus den Precursorphasen gebildeten Vanadium-diphosphat-Katalysatoren.

Die optimale Kontaktzeit (Verweilzeit) des Reaktionsgasgemisches hängt ebenfalls von der Art des eingesetzten Katalysators beziehungsweise des Katalysatorprecursors sowie von der Natur des Substrates und von den übrigen Reaktionsbedingungen ab. Im Regelfall ist die Kontaktzeit zwischen 0,5 und 2,5 sec, vorzugsweise von 0,7 bis 1,3 sec, zu variieren.

Die Nutzung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von substituierten und unsubstituierten aromatischen und heteroaromatischen Nitrilen ist grundsätzlich in allen Reaktortypen möglich, die für eine heterogen-katalytische Gasphasenoxydation geeignet sind. Vorzugsweise wird das Verfahren in einem Festbettrohrreaktor durchgeführt. Der Einsatz des Kontakts kann hierbei so erfolgen, daß die Vanadiumphosphat-Verbindung als Katalysator unverdünnt, verdünnt mit Inertmaterial oder mit anderen aktiven Materialien oder als Trägerkatalysator eingesetzt werden kann. Die Kontakte selbst können unverdünnt oder mit Inertmaterial bzw. mit einer anderen katalytisch aktiven Komponente vermischt in den Reaktor eingefüllt werden.

Durch Variation des Substrates, der Menge an zudosierter Luft (beziehungsweise an Sauerstoff), an Ammoniak und gegebenenfalls an anderen Zusätzen sowie durch Wahl der geeigneten Reaktionsparameter ist ein Wechsel von der Synthese eines substituierten Nitrils zu einem anderen in einfacher Weise möglich. Ein effektiveres Abtrennverfahren ist zum Beispiel durch Wäsche der Reaktionsgase mit Toluol und Alkalilauge möglich. Die erfindungsgemäß erzeugte Nitrilverbindung löst sich in der Toluolphase. Ammoniak wird durch die Alkalilauge ausgetrieben und kann zurückgeführt werden, saure Nebenprodukte, wie zum Beispiel unter bestimmten Bedingungen durch Abbaureaktionen gebildete Blausäure, werden in der Alkalilauge gelöst.

Die Trennung der Produkte erweist sich im allgemeinen entsprechend dieser Arbeitsweise als einfach, weil ein besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens darin besteht, daß die gewünschten Nitrile in hoher Selektivität (Nebenprodukte im allgemeinen nur durch etwas Totaloxydation gebildet) entstehen. Abbaureaktionen zu anderen Nitrilen (auch zu Blausäure) sowie unter Bildung anderer organischer Komponenten (Aldehyde, Säuren) lassen sich unter optimalen Reaktionsbedingungen zumeist nicht nachweisen.

Die Reaktion zu verschiedenen substituierten Nitrilen (auch im Gemisch) kann am gleichen Katalysator in einer Standardapparatur erfolgen, wobei bei Substratwechsel lediglich die Menge der Substratdosierung, die Menge der Reaktionspartner (Ammoniak, Luft beziehungsweise Sauerstoff, gegebenenfalls Wasserdampf oder Inertgas), die Temperaturführung des Reaktors und die Fahrweise des Reaktionsgaswäschers bzw. der Kreislauf des Extraktionsmittels einschließlich der zumeist destillativen Trennung von Produkt und Extraktionsmittel verändert werden muß.

Bei Wechsel des Einsatzsubstrates empfiehlt es sich, eine zwischenzeitliche Spülung des Reaktors und des Abscheidesystems mit einem Inertgas (zum Beispiel Stickstoff), das keine oxydative oder reduktive Veränderung am katalytischen System bewirkt, durchzuführen.

Ein besonderer Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß die Ammoxydationsreaktion an den Vanadiumdiphosphatkatalysatoren bei großer Variabilität der Einsatzstoffe zu verschiedenen Zielprodukten durchgeführt werden kann, wobei zugleich hohe molare und Raumzeit-Ausbeuten gewährleistet sind. Die als Katalysator wirkenden Vanadiumdiphosphatphasen sind unter Reaktionsbedingungen stabil und deshalb für einen technischen Einsatz im Sinne der erfindungsgemäßen Aufgabe besonders geeignet. Das erfindungsgemäße Verfahren kann in der Wahl weiterer geeigneter Ammoxydationssubstrate beliebig erweitert werden, ohne daß der Umfang des Verfahrens damit in irgendeiner Weise beeinträchtigt wird.

Die Ausführungsbeispiele zeigen in diesem Sinne eine Auswahl von Möglichkeiten der Anwendung verschiedener erfindungsgemäßer Katalysatorsysteme und die erfindungsgemäße Ammoxydation verschiedener Substrate oder Substratgemische. Die Auswahl ist willkürlich und läßt sich beliebig erweitern.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

Es wurde zur Ammoxydation ein Festbettreaktor in Form eines Rohrs aus rostfreiem Stahl mit einem inneren Durchmesser von 16 mm verwendet. Das Reaktorrohr wurde von außen durch ein übliches Alkalimetall-Nitrat/Nitrit-Salzmelzbad beheizt. Mit einem Dosiersystem wurde durch die in das Rohr eingefüllte Katalysatorprecursor-Schüttung ein Gemisch aus dem zu ammoxydierenden Substrat, Ammoniak, Sauerstoff (in Form von Luft) und Wasserdampf geleitet. Das aus dem Reaktorrohr kommende Produktgasgemisch wurde hinsichtlich seiner Bestandteile in üblicher Weise durch quantitative Gaschromatographie und Infrarotspektrometrie analysiert.

Als Substrat wurde p-Methoxytoluol eingesetzt. Das Molverhältnis Substrat:  $\text{NH}_3$ : $\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$  wurde gemäß 1:8:7:44 eingestellt. Als Katalysatorprecursor wurde nach den Angaben im Z. anorg. allg. Chemie 338 (1965), S. 266, Oxovanadium(V)-phosphat-Dihydrat,  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , präpariert, zu Tabletten gepreßt und davon Splitt mit einer Körnung von zirka 1,2 mm erzeugt. Nachdem zunächst in einem Vorverbrauch der Dihydrat-Splitt außerhalb des Reaktorrohrs durch Erhitzen an der Luft auf 200°C in Splitt, bestehend aus dem wasserfreien  $\alpha$ -Oxovanadium(V)-phosphat,  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$ , umgewandelt wurde, wurde dann gefunden, daß dieselbe Dehydratisierung zu  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  auch im Zuge des Aufheizens von Dihydrat-Splitt im Reaktor auf die Ammoxydations-Reaktionstemperatur eintritt, und zwar ohne Beeinträchtigung der Katalyseergebnisse.

An in den Reaktor eingefüllten 30 ml  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$ - beziehungsweise  $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Splitt, bei einer Reaktionstemperatur von 440°C und einer Verweilzeit von 1,0 sec wurde eine Ausbeute an p-Methoxybenzonitril von 67,7 Mol.-% erzielt, wobei der Umsatz des p-Methoxytoluols 89,9% betrug.  $\text{CO}_2$  wurde in einer Menge von 16 Mol.-% und CO in einer Menge von 2,2 Mol.-% gebildet. Die Raumzeitausbeute an Nitril betrug 62,0 g pro Liter Katalysator und Stunde.

Die Untersuchung des aus dem Reaktor ausgebauten, gebrauchten Katalysatorkorne ergab, daß in ihm das neue kristalline Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat der Formel  $(\text{NH}_4)_2(\text{VO})_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2$  vorlag, was unter anderem an Hand seines charakteristischen Infrarotspektrums erkannt wurde. Der zu Beginn der Ammoxydation vorliegende Precursor  $\alpha$ - $\text{VOPO}_4$  war also während derselben reduktiv umgewandelt worden.

### Beispiele 2 bis 12

In analoger Weise wie bei Beispiel 1 wurden Nitrilsynthesen durch Ammoxydation anderer, unsubstituierter und unterschiedlich substituierteter Methylaromaten beziehungsweise Methylheteroaromaten und auch eines Gemisches von substituierten Methylaromaten durchgeführt. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte analog Beispiel 1. In einigen Fällen wurden die gebildeten Nitrile aus einem Wäscher durch Extraktion mit Toluol isoliert (nach Abdestillation des Toluols wurde der Rückstand fraktioniert).

Die bei Verweilzeiten von 1,0 bis 1,3 sec erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei all diesen Beispielen wurde am gebrauchten Katalysatorkorn die Umwandlung des eingesetzten  $\alpha$ -VOPO<sub>4</sub>-Precursors zu dem im Beispiel 1 angeführten Diphosphat nachgewiesen.

Tabelle 1

| Bsp. | Substrat                                                                     | Molverhältnis<br>Substrat:<br>NH <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O | T<br>°C | Ausbeute<br>Mol.-%                       | Umsatz<br>Mol.-%                         | RZA<br>g/l · h |
|------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------|
| 2    | Toluen                                                                       | 1:8:7:40                                                                        | 410     | 90,5                                     | 98,0                                     | 108,5          |
| 3    | m-Methoxy-<br>toluen                                                         | 1:8:7:44                                                                        | 460     | 41,5                                     | 67,0                                     | 40,1           |
| 4    | o-Methoxy-<br>toluen                                                         | 1:8:7:44                                                                        | 440     | 65,1                                     | 85,0                                     | 59,5           |
| 5    | o-Chlor-<br>toluen                                                           | 1:10:7:30                                                                       | 454     | 69,6                                     | 87,5                                     | 72,4           |
| 6    | m-Chlor-<br>toluen                                                           | 1:7:7:29                                                                        | 475     | 50,0                                     | 79,6                                     | 51,6           |
| 7    | p-Chlor-<br>toluen                                                           | 1:7:7:30                                                                        | 468     | 92,9                                     | 96,3                                     | 94,3           |
| 8    | p-Brom-<br>toluen                                                            | 1:7:7:28                                                                        | 456     | 90,8                                     | 97,6                                     | 129,9          |
| 9    | 2-Picolin                                                                    | 1:3:5:21                                                                        | 429     | 61,0                                     | 88,9                                     | 61,1           |
| 10   | 3-Picolin                                                                    | 1:3:5:21                                                                        | 452     | 82,8                                     | 97,5                                     | 79,6           |
| 11   | 4-Picolin                                                                    | 1:3:5:21                                                                        | 408     | 91,0                                     | 99,8                                     | 90,6           |
| 12   | Gemisch aus<br>45 % p-Meth-<br>oxytoluen<br>und 55 %<br>m-Methoxy-<br>toluen | 1:8:7:44                                                                        | 440     | 68,1 <sup>1)</sup><br>18,3 <sup>2)</sup> | 82,7 <sup>3)</sup><br>44,8 <sup>4)</sup> | 80,4<br>27,9   |

1 p-Methoxybenzonitril

2 m-Methoxybenzonitril

T = Reaktionstemperatur

RZA = Raumzeitausbeute

3 p-Methoxytoluenumsatz

4 m-Methoxytoluenumsatz

**Beispiele 13 bis 22**

Es wurde nach den Angaben in J. Solid State Chem. 5 (1972), S. 432, die  $\beta$ -Modifikation von Oxovanadium(V)-phosphat,  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>, hergestellt und diese in Form von 30 ml Splitt in den Reaktor eingefüllt. Ansonsten wurden wie bei den Beispielen 1 bis 12 Nitrilsynthesen durch Ammoxydation von verschiedenen Substraten durchgeführt.

Die bei Verweilzeiten von 0,8 bis 1,3 sec erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

In all diesen Fällen wurde in gebrauchtem Katalysatorkorn das Vorliegen des in Beispiel 1 angeführten Diphosphates nachgewiesen, das heißt, auch das eingesetzte  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> fungierte als Precursor-Verbindung.

**Beispiele 23 und 24**

Es wurde nach den Angaben in DD-WP 113210 Oxovanadium(IV)-diphosphat, (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, präpariert und in Form von 30 ml Splitt in den Reaktor gegeben.

Die Ergebnisse der analog zu den vorherigen Beispielen durchgeführten Ammoxydation von p-Methoxytoluen und p-Chlortoluen bei Verweilzeiten von 0,7 beziehungsweise 1,2 sec zu den entsprechenden Nitrilen sind in Tabelle 3 aufgeführt. In diesen beiden Fällen ergab die, unter anderen pulverröntgenographisch vorgenommene, Untersuchung des gebrauchten Katalysatorkorns, daß das eingesetzte Diphosphat (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nach den Ammoxydationen unverändert vorlag.

**Beispiel 25**

Durch Festkörper-Reduktion von  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> mit siedendem Ethylglycol und Waschen des Produktes mit Wasser und Aceton und Trocknen an der Luft bei Raumtemperatur wurde Oxovanadium(IV)-hydrogenphosphat, VOHPO<sub>4</sub>, hergestellt und in Form von 30 ml Splitt in den Reaktor gegeben. Die Ammoxydation von p-Chlortoluen bei einer Verweilzeit von 1,1 sec lieferte die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse.

Tabelle 2

| Bsp. | Substrat                                                              | Molverhältnis<br>Substrat:<br>NH <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O | T<br>°C | Ausbeute<br>Mol.-%                       | Umsatz<br>Mol.-%                         | RZA<br>g/l · h |
|------|-----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------|
| 13   | p-Methoxy-<br>toluen                                                  | 1:8:7:44                                                                        | 439     | 67,7                                     | 87,5                                     | 62,1           |
| 14   | o-Chlor-<br>toluen                                                    | 1:10:4:28                                                                       | 475     | 72,8                                     | 85,0                                     | 142,7          |
| 15   | o-Chlor-<br>toluen                                                    | 1:10:5:48                                                                       | 482     | 70,8                                     | 82,6                                     | 72,4           |
| 16   | m-Chlor-<br>toluen                                                    | 1:7:7:29                                                                        | 460     | 26,1                                     | 46,3                                     | 47,8           |
| 17   | p-Chlor-<br>toluen                                                    | 1:7:7:29                                                                        | 450     | 92,9                                     | 96,3                                     | 94,3           |
| 18   | p-Brom-<br>toluen                                                     | 1:7:7:28                                                                        | 441     | 90,8                                     | 98,6                                     | 189,4          |
| 19   | 2-Picolin                                                             | 1:3:5:21                                                                        | 432     | 64,1                                     | 90,7                                     | 63,0           |
| 20   | 3-Picolin                                                             | 1:3:5:21                                                                        | 446     | 81,1                                     | 99,6                                     | 80,9           |
| 21   | 4-Picolin                                                             | 1:3:5:21                                                                        | 379     | 94,7                                     | 98,8                                     | 93,9           |
| 22   | Gemisch aus<br>50 % p-Chlor-<br>toluen und<br>50 % m-Chlor-<br>toluen | 1:7:7:30                                                                        | 450     | 94,5 <sup>1)</sup><br>26,6 <sup>2)</sup> | 98,9 <sup>3)</sup><br>47,5 <sup>4)</sup> | 51,3<br>13,5   |

1 p-Chlorbenzonitril  
2 m-Chlorbenzonitril  
T = Reaktionstemperatur  
RZA = Raumzeitausbeute

3 p-Chlortoluenumsatz  
4 m-Chlortoluenumsatz

In gebrauchtem Katalysatorkern war das eingesetzte Hydrogenphosphat nicht mehr vorhanden, es lag als Umwandlungsprodukt das in Beispiel 1 angeführte Diphosphat vor.

#### Beispiel 26

Es wurde nach den Angaben in Inorg. Chem. 23 (1984), S. 1308, das Hemihydrat des Oxovanadium(IV)-hydrogenphosphates, VOHPO<sub>4</sub> · 0,5H<sub>2</sub>O, hergestellt und an davon eingesetzten 30 ml Splitt die Ammoxydation von p-Chlortoluen bei einer Verweilzeit von 1,2 sec vorgenommen.

Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

In gebrauchtem Katalysatorkorn war das eingesetzte Hemihydrat nicht mehr vorhanden, es war während der Ammoxydation unter Bildung des in Beispiel 1 angeführten Diphosphates umgewandelt worden.

#### Beispiel 27

Es wurde das neue, tetragonal kristallisierende Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat der Formel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>VOP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dargestellt. Das erfolgte durch Erhitzen eines Gemisches aus Vanadium(V)-oxid, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, und sekundärem Ammoniumphosphat, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, mit dem Atomverhältnis N:V:P = 12:1:6 für zwei Stunden auf 320°C, Auslaugen des Erhitzungsproduktes mit Wasser, und Waschen sowie Trocknen der übriggebliebenen Kristalle.

Es wurden 30 ml Splitt dieses Diphosphates in den Reaktor eingefüllt und die Ammoxydation von p-Chlortoluen bei einer Verweilzeit von 1,25 sec vorgenommen.

Die Ergebnisse enthält Tabelle 3.

In diesem Falle ergab die, unter anderem mittels Pulverröntgenographie durchgeführte, Untersuchung des gebrauchten Katalysators, daß das eingesetzte Ammonium-oxovanadium(IV)-diphosphat während der Ammoxydation vollständig zu dem kristallinen Ammonium-vanadium(III)-diphosphat der Formel NH<sub>4</sub>VP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> reduziert worden war, das an sich schon bekannt ist (siehe Izvest. Akad. Nauk Latv. SSR, Khim. Ser. 1979, S. 131).

#### Beispiel 28

Es wurde nach den Angaben in Z. Chem. 8 (1968), S. 307, das Oxovanadium(IV)-dihydrogenphosphat VO(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> hergestellt und an 30 ml Splitt die Ammoxydation von p-Chlortoluen bei einer Verweilzeit von 1,1 sec vorgenommen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

In gebrauchtem Katalysatorkorn war das eingesetzte Oxovanadium(IV)-dihydrogenphosphat nicht mehr vorhanden, es lag dafür das in Beispiel 27 angeführte Ammoniumvanadium(III)-diphosphat vor.

Tabelle 3

| Bsp. | Substrat             | Molverhältnis<br>Substrat:<br>NH <sub>3</sub> :O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O | T<br>°C | Ausbeute<br>Mol.-% | Umsatz<br>Mol.-% | RZA<br>g/l · h |
|------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------|--------------------|------------------|----------------|
| 23   | p-Methoxy-<br>toluen | 1:8:10:33                                                                       | 450     | 69,3               | 91,6             | 53,0           |
| 24   | p-Chlor-<br>toluen   | 1:5:7:29                                                                        | 454     | 93,5               | 98,5             | 96,4           |
| 25   | p-Chlor-<br>toluen   | 1:7:7:36                                                                        | 477     | 90,5               | 97,3             | 77,4           |
| 26   | p-Chlor-<br>toluen   | 1:5:7:29                                                                        | 450     | 93,7               | 99,2             | 96,6           |
| 27   | p-Chlor-<br>toluen   | 1:7:7:30                                                                        | 476     | 94,9               | 98,5             | 88,4           |
| 28   | p-Chlor-<br>toluen   | 1:7:7:29                                                                        | 465     | 94,3               | 98,0             | 87,2           |

T = Reaktionstemperatur  
RZA = Raumzeitausbeute